



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C25D 15/02, H01M 2/22</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/05437</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月3日(03.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03907</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月22日(22.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/223747 1998年7月24日(24.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋鋼板株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-8911 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 大村 等(OHMURA, Hitoshi)(JP/JP) 友森龍夫(TOMOMORI, Tatsuo)(JP/JP) 大村英雄(OHMURA, Hideo)(JP/JP) 〒744-8611 山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社 下松工場内 Yamaguchi, (JP) 山根啓二(YAMANE, Keiji)(JP/JP) 〒744-8611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 太田明男(OHTA, Akio) 〒100-8911 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 東洋鋼板株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: SURFACE-TREATED STEEL SHEET FOR BATTERY CASE, METHOD OF PRODUCTION THEREOF, BATTERY CASE FORMED BY THE STEEL SHEET AND BATTERY USING THE CASE</p> <p>(54)発明の名称 電池ケース用表面処理鋼板、その製造方法、その鋼板を用いて成形された電池ケース及びその電池ケースを使用した電池</p> <p>(57) Abstract A surface-treated steel sheet for a battery improved in its electric contact with a battery positive electrode active substance, a method of production thereof, a battery case and a battery. The surface-treated steel sheet is formed on at least the surface thereof serving as an inner side of a battery case with a graphite-dispersed nickel-plated layer or a graphite-dispersed nickel-alloy-plated layer, which alloy-plated layer is preferably formed by a nickel-cobalt alloy, nickel-cobalt-iron alloy, nickel-manganese alloy, nickel-phosphorus alloy or nickel-bismuth alloy. The battery case is formed by drawing, DI working and DTR working the above surface-treated steel sheet, and the battery uses the battery case.</p>		

(57)要約

本発明は、電池正極活物質との電気接触性を改良した電池ケース用表面処理鋼板、その製造方法、電池ケース及び電池を提供することを目的とする。このため本発明の表面処理鋼板は、少なくとも電池ケース内側になる面に、黒鉛を分散した黒鉛分散ニッケルめっき層又は黒鉛分散ニッケル合金めっき層が形成されている。合金めっき層としては、ニッケル-コバルト合金、ニッケル-コバルト-鉄合金、ニッケル-マンガン合金、ニッケル-リン合金、又はニッケル-ビスマス合金などが形成されていることが好ましい。また、電池ケースは、本発明の表面処理鋼板を絞り加工、D I 加工、D T R 加工等を用いて成形される。本発明の電池は、この電池ケースを使用したものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェコ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
		KR	韓国	RO	ルーマニア		

電池ケース用表面処理鋼板、その製造方法、その鋼板を用いて成形された電池ケース及びその電池ケースを使用した電池

技術分野

- 5 本発明は、電池ケース用表面処理鋼板、その製造方法、その鋼板を用いて成形された電池ケース及びその電池ケースを使用した電池に関する。

背景技術

- 近年、電池の需要の増大とともにそれらの高性能化の要望も強くなってきている。例えば、シェーバ等の小型家電に使用されるアルカリマンガン電池類の高性能化は電池正極である缶内壁と電池内部に充填される正極活物質との電子伝導性を良好にすることがまず第一で、そのために特開昭58-48361号公報又は特開昭59-160959号公報の提案のように導電性に優れた塗料を缶内面に塗布する方法、特開平6-342653号公報又は特開平8-287885号公報の塗膜密着性を改良するためのプレコート鋼板等の提案、塗膜密着性を改良する別の方法として缶内面に凸凹を設ける特開昭59-209056号公報の提案、缶内面に肌荒れやクラックを生じさせるという特開平9-306439号公報提案の方法等の多くの提案がされている。
- 10
15

- しかし、従来の技術であるプレコート鋼板等の鋼板面に導電性に優れた塗料（導電剤）を缶内面に塗布する方法は電池ケース成形時に導電剤が剥離しやすく、缶成形後缶内面に塗布する方法は工程の増加につながりコストアップとなる。
- 20

本発明はこれらの点を考慮して、正極活物質との電導性をさらに良好にすることを目的として、高性能な表面処理鋼板を提供しようとするものである。

- また、その表面処理鋼板を用いた電池ケースを及び電池を提供することを目的とする。
- 25

発明の開示

本発明の請求項 1 の電池ケース用表面処理鋼板は、少なくとも電池ケース内側になる面に、黒鉛を分散した黒鉛分散ニッケルめっき層が形成されていることを特徴とする。

- 5 請求項 2 の電池ケース用表面処理鋼板は、少なくとも電池ケース内側になる面に、黒鉛を分散した黒鉛分散ニッケル合金めっき層が形成されていることを特徴とする。

請求項 3 の表面処理鋼板は、前記合金めっき層が、ニッケル-コバルト合金、ニッケル-コバルト-鉄合金、ニッケル-マンガン合金、ニッケル-リン合金、
(10) 又はニッケル-ビスマス合金のいずれかであることを特徴とする。

請求項 4 の表面処理鋼板は、前記めっき層の下層に拡散層が形成されていることを特徴とする。

- 請求項 5 の表面処理鋼板は、前記めっき層の下層に無光沢ニッケル層、半光沢ニッケル層、光沢ニッケル層、ニッケル-コバルト合金層、ニッケル-コバルト
15 -鉄合金層、ニッケル-マンガン合金層、ニッケル-リン合金層、又はニッケル-ビスマス合金層が形成されていることを特徴とする。

請求項 6 の表面処理鋼板は、前記めっき層中の黒鉛含有率が 0.1 ~ 2.5 重量 % であることを特徴とする。

- 本発明の請求項 7 の電池ケース用表面処理鋼板の製造方法は、少なくとも電池
20 ケース内側になる面に、ニッケル塩、界面活性剤、黒鉛粉を含んだめっき液を用いて鋼板表面にめっきすることを特徴とする。

- 請求項 8 の表面処理鋼板の製造方法は、少なくとも電池ケース内側になる面に、コバルト塩、鉄塩、マンガン塩、リン化合物、又はビスマス塩からなる 1 種以上の塩を含み、さらにニッケル塩、界面活性剤、黒鉛粉を含んだめっき液を用い
25 て鋼板表面にめっきすることを特徴とする。

本発明の請求項 9 の電池ケースは、前記表面処理鋼板を用いて、成形されたも

のであることを特徴とする。

本発明の請求項 10 の電池は、請求項 9 の電池ケースを使用したものであることを特徴とする。

5 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の内容について詳しく説明する。

[使用する鋼板]

本発明に使用する鋼板としては普通鋼の冷延鋼板、特に低炭素アルミキルド鋼連铸材をベースとするものが用いられる。また、炭素分が 0.003wt% 以下の極低炭素鋼やこれにニオブ、チタン等の金属を添加した非時効性鋼、あるいは 3~18wt% のクロム分を含んだステンレス鋼板等も使用することができる。

[下地ニッケルめっき]

本発明の電池ケース用表面処理鋼板においては、まず、鋼板上にニッケルめっきを施すことが望ましい。このニッケルめっきを以下、下地ニッケルめっきという。
15 下地ニッケルめっきの目的は、電池ケースを成形した後においても十分な耐食性を確保するためである。

下地ニッケルめっき浴としては、ワット浴、スルファミン酸浴、ホウフッ化物浴、塩化物浴等の通常のニッケルめっきに使用される浴を本発明でも使用することができる。ニッケルめっきには電気めっきと無電解めっきがあり、無電解めっきも使用することができるが、一般的に浴管理、めっき厚さのコントロールが可
20 きな電気めっきの方が使用し易い。電解法による場合の電流密度は 3~80 A/dm²で、均一なめっき層を得るために浴は空気を浴槽中に吹き込む空気攪拌等を行うことが好ましい。また、浴の pH は 3.5~5.5 の酸性領域が好ましく、浴温度は 40~60℃であることが好ましい。

25 本発明における下地ニッケルめっきとしては有機添加剤を使用しない無光沢めっき、有機添加剤を使用する半光沢めっき又は光沢めっきのいずれでも使用可能

である。下地ニッケルめっき層のニッケル付着量は0.5～5 μm 程度が好ましい。付着量が0.5 μm 未満では鋼板上への被覆が不十分なために、下地ニッケルめっきの目的としての耐食性を充分確保できなくなるからである。また5 μm を超える付着量はその効果が飽和し経済的に不利だからである。この下地ニッケルめっきは鋼板の両面に形成させることが耐食性確保の観点から好ましく、缶の内面側のめっき層の厚さは約1～3 μm であることが好ましい。缶外面側のめっき層の厚さは1～4 μm とすることが好ましい。缶内面側より缶外面側のめっき層をやや厚くする方が電池ケースの防錆効果上好ましい。

その他、下地めっきとして、例えばコバルト、マンガン、鉄、リン、ビスマス等とニッケルからなる合金浴をベースとしたニッケル-コバルトめっき、ニッケル-コバルト-鉄めっき、ニッケル-マンガンめっき、ニッケル-リンめっき、ニッケル-ビスマスめっきを行っても良い。浴の種類としては、よく知られた硫酸浴、スルファミン酸浴等を使用することができる。めっき層の厚さは下地ニッケルめっきを行う場合と同じ範囲でよい。

15 [拡散層の形成]

下地ニッケルめっき層はめっきのままでもよいが、めっき後熱処理を施し、ニッケルめっき層の全部又は一部を拡散層にすることが好ましい。この拡散層形成によってニッケルめっき層の鋼板素地からの剥離防止に効果がある。

熱処理は非酸化性又は還元性保護ガス下で行うことが拡散層表面に酸化膜形成を防止する点で好ましい。非酸化性のガスとしてはいわゆる不活性ガスである窒素、アルゴン、ヘリウムなどが好適に使用され、一方、還元性ガスとしては水素、アンモニアクラッキングガス（水素75%、窒素25%）などが好適に使用される。熱処理方法としては箱型焼鈍法と連続焼鈍法があるがいずれの方法によってもよい。箱型焼鈍の場合、熱処理温度は450℃以上が好ましく、また処理時間は、連続焼鈍法では短時間処理でよく箱型焼鈍法では比較的長時間を要する。一般的には、連続焼鈍では30秒から2分程度、箱型焼鈍では6時間から15時

間程度が好ましい。

[黒鉛分散ニッケルめっき層（又は合金めっき層）の形成]

- この黒鉛分散ニッケルめっき層は、電池ケース内壁に相当する側に形成する。めっき浴は、ニッケルめっき浴をベースとするか（黒鉛分散ニッケルめっき層が形成される）、その他ニッケル以外の他の金属、例えばコバルト、マンガン、鉄、リン、ビスマス等とニッケルからなる合金浴をベースとして、その浴中に黒鉛を分散させた浴を使用して行う（黒鉛分散ニッケル合金めっき層が形成される）。ただし、モリブデン、アンチモン、砒素、クロム等の金属又は半金属は電池内部においてガスを発生させる恐れがあるため、あるいは電圧降下させる恐れがあるため、それらの金属類を含有する浴の使用は避けるのが好ましい。優れた導電剤である黒鉛を分散させためっき浴を使用することで、黒鉛がめっき層の生成とともにめっき層中に分散共析させ、めっき層表面にも露出点在させ、電池正極活物質との電気集電性の改良を図ることができる。従来使われている鋼板/ニッケルめっき層の表面と比べて、本発明のニッケルめっき層/黒鉛分散ニッケル層の表面は凹凸が大きく、接触面積が大きく、そのため接触抵抗が小さくなる。また、従来の鋼板/ニッケルめっき層/黒鉛層の組み合わせに比べて、本発明の鋼板/ニッケルめっき層/黒鉛分散ニッケルめっき層/黒鉛層の組み合わせは抵抗が小さい。これは、ニッケルめっき層と黒鉛層の界面に比べて、本発明の黒鉛分散ニッケルめっき層/黒鉛層の界面の抵抗が小さいことも影響している。
- 20 本発明で使用する黒鉛は天然黒鉛又は人造黒鉛のいずれでもよいが、50%累積径が10 μm 以下の微粉碎黒鉛を使用するのが好ましい。また、50%累積径が5 μm 以下の超微細黒鉛を使用することがさらに好ましい。めっき層の厚さに比して、あまり粒度の大きい黒鉛を用いた場合、付着した黒鉛が脱落しやすくなるからである。また、黒鉛化カーボンプラックを使用することも好ましい。黒鉛化カーボンプラックはカーボンプラックの黒鉛化品で、その平均粒度は0.1 μm 前後又はそれ以下と大変微細だからである。

黒鉛は、表面が疎水性であるために、そのままめっき浴中で攪拌しても分散させるのは容易ではない。そのため、界面活性剤（黒鉛分散剤）を使用して強制分散させる。使用する黒鉛分散剤は、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性のいずれの種類も使用することができるが、被めっき板である鋼板とめっき層の密着性が良好で、かつ、めっき層の脆化現象が少ないという点を考慮した場合に、アニオン系の界面活性剤を本発明の黒鉛分散剤として使用するのが好ましく、アニオン系界面活性剤の中でも、ベンゼンスルホン酸系又は硫酸エステル系の活性剤、例えば硫酸アルキルソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、 α オレフィンスルホン酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、2スルホコハク酸ジアルキルソーダ等が、本発明の黒鉛分散剤としてさらに好ましい。

微細黒鉛のめっき液中への分散方法は、黒鉛粉末と一定量の水で希釈した黒鉛分散剤とを混練し、最後にホモジナイザー又は超音波洗浄機のような乳化混合機を使用して分散状態にする。この場合、黒鉛粉を少量のアルコール等で湿潤させておく方法も分散のためには有効である。このように、十分に黒鉛が分散した後、めっき液中に攪拌しつつ添加していく。分散剤の配合量は黒鉛に対して、0.5～10wt%程度であることが好ましい。黒鉛の配合量は最終的にめっき液に対し、1～100g/Lの添加量となるように調節することが好ましい。1g/L未満の配合量では被膜中の黒鉛含有率が少なすぎて電池ケースの内壁と正極活物質との電導性改良が不十分なためであり、一方100g/Lを超えるとめっき液の流動性が悪化したり、黒鉛粉がめっき装置の周辺に付着して種々のトラブルが生じ易くなるためである。また、めっき液中にも黒鉛粒子の凝集を抑制するため、予め分散剤を2～10ml/L程度添加しておく。

黒鉛粉を分散させた分散めっき浴中のめっき液は、循環タンクのポンプを使用してめっき液を電解槽の下部に循環させるとともに、電解槽下部に設けた細孔から空気を吹き込んで攪拌する両方の方法で、黒鉛粉をめっき浴中に常に分散状態にしておくことが好ましい。分散状態を良好に維持することができれば、含有率

で0. 1～25%の黒鉛をめっき層中に分散させることができる。中でも、1～10%程度の分散させることが好ましい。なお、黒鉛分散めっき層の形成において、黒鉛の含有率を向上させようとするれば電流密度を低くした方が好ましい。

[電池ケースの形成]

- 5 電池ケースの成形は、いずれの成形法を用いてもよいが、特に、絞りしごき成形法、いわゆるD I (drawing and ironing) 成形法又はD TR (drawing thin and redraw) 成形法によることが好ましい。D I 成形法による場合は、まず表面処理した薄肉鋼板であってその径が電池缶外径よりわずかに大きく、かつ浅い絞りカップ素材を用意し、これを順
- 10 次しごき絞り径が小さくなるよう、同軸上に多段配置された複数個のしごきダイスへ供給し、最終段の絞りしごき径が電池缶外径に該当するダイスに先端にアールが施されているパンチで加圧して、くびれを生じないようにして連続的に通過させる。D TR 成形法による場合もD I 成形法と同様に浅い絞りカップを用意しておいて、このカップを再絞り成形し、最初の浅い絞りカップより小径でかつ高
- 15 さの高い再絞りカップに順次成形していく。即ち再絞り成形はカップ内に挿入されたリング状の押さえ部材とその下部の再絞りダイスで保持されていて、再絞りポンチがダイスと同軸上に抑え部材内を往復運動できるように配置されていて、径の異なる再絞りポンチを順次使用することになる。もっとも必要ならば他の成形法で電池ケースを作製してもよい。

20 [アルカリマンガン電池の作製]

- アルカリマンガン電池の正極合剤は二酸化マンガ、炭素粉及びアルカリ水溶液を混合して作製する。二酸化マンガには高純度の電解二酸化マンガを使用することが好ましい。黒鉛粉に要求される性質は、高純度かつ化学的に安定していること、導電性、合剤成形性及び保液性が良好であることで、これらの要求を
- 25 満たす黒鉛粉としては、例えばアセチレンブラック、各種のカーボンブラック変性品、例えば黒鉛化カーボンブラック、合成黒鉛粉などがある。

正極合剤を製造する場合には電解二酸化マンガンと黒鉛粉を重量比で好適には 20 : 1 ~ 10 : 1 の割合で混合し、これに水酸化カリウム水溶液をさらに追加して適当な方法で混合して正極合剤とする。

- また、必要であれば、電池ケースと正極合剤間の導電性を良好にするために、
- 5 例えば、黒鉛粉、熱硬化性樹脂、メチルエチルケトン等の有機溶剤の混合物を電池ケース内面にスプレー等の方法で塗布し、乾燥しておくことも好ましい。
- 次に、先の合剤を金型中で加圧プレスして所定のドーナツ形状の合剤ペレットとし、電池内部に挿入、圧着する。また負極集電棒をスポット溶接した負極板を電池ケースに装着するために、電池ケース開口端の下部の所定位置をネックイン加工しておく。
- 10

- 電池に使用するセパレータは負極活物質と正極活物質の粒子の相互移動を防止し、負極反応生成物をセパレータにより正極と接触させないようにして電池の内部短絡、自己放電を防止することを目的とするもので、耐アルカリ性を有する繊維質若しくは不織布が使用される。材質としては、例えばビニロン、ポリオレフィン、ポリアミド等の合成樹脂品又は α セルロース成分含有量が98%以上のリ
- 15 インターパルプ、マーセル化木材パルプあるいは再生セルロース等を使用することができる。

- これらの繊維質セパレータを電池ケースに圧着した正極合剤ペレット内周に沿って挿入し、亜鉛粒と酸化亜鉛を溶解させた水酸化カリウム水溶液からなる負極
- 20 ゲルを電池ケース内に挿入する。この場合に使用する亜鉛粒としては中心径が200 μ m前後のアトマイズ粉末が好ましく、またゲル材としてはでんぷん、セルロース誘導体、ポリアクリレート等を用いることができる。

これを電池ケース内に挿入した後、さらに負極板に絶縁体のガスケットを装着し、かしめ加工してアルカリマンガン電池とする。

25 実施例

以下に、本発明を実施例に基づいてさらに説明する。

[実施例 1]

厚さ 0.4 mm であって、鋼板の成分が、C : 0.03 wt %、Mn : 0.20 wt %、Si : 0.01 wt %、P : 0.011 wt %、S : 0.06 wt %、Al : 0.035 wt %、N : 0.0025 wt % である熱延鋼板を、冷間圧延、焼鈍、調質圧延したものをめっき原板として使用した。そのめっき原板を NaOH 水溶液 (30 g/L) を用いて、75℃ で陽極処理 (5 A/dm² × 10 秒) 及び陰極処理 (5 A/dm² × 10 秒) し、アルカリ脱脂した。次いで、硫酸水溶液 (50 g/L) に約 15 秒間浸漬して酸洗し、さらに下記の条件でワット浴により空気攪拌しつつ、下地ニッケルめっきを行った。なお、陽極にはポリプロピレン製バッグを装着したチタンバスケットにニッケルペレットを挿入したものを使用した。

めっき時間は、電池ケース内側になる面のめっき厚さを 2.0 μm に、また電池ケース外側になる面のめっき厚さを 1.9 μm になるように調節した。

[下地ニッケルめっきの条件]

15 [浴組成]

硫酸ニッケル	300 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
ほう酸	45 g/L

[めっき条件]

20 浴温度	55 ± 2℃
pH	4.2 ± 0.2
電流密度	20 A/dm ²

下地ニッケルめっきの終了した鋼板は 550℃ で 8 時間、窒素 : 94 %、水素 : 6 % の雰囲気中で熱拡散処理を行った。処理後のニッケル-鉄拡散層の厚さはグロー放電発光分光分析法で確認した結果、2.6 μm であった。

[調質圧延]

熱拡散処理の終了した鋼板は、ストレッチャーストレイン発生防止のため、その後調質圧延を行った。

[黒鉛分散ニッケルめっき]

さらにその後、下記の条件で黒鉛分散ニッケルめっき浴を使用して、黒鉛分散
5 ニッケルめっきを行った。この黒鉛分散ニッケルめっき浴についても、空気攪拌
を行い、また陽極条件は前記、下地ニッケルめっきの場合に同じである。この黒
鉛分散ニッケルめっき処理において、めっき時間、めっき浴中の黒鉛添加量を変
えてめっき厚さ及びめっき層中に分散する黒鉛含有率を変化させた。

[黒鉛分散ニッケルめっき条件]

10 [浴組成]

硫酸ニッケル 300 g/L

塩化ニッケル 45 g/L

ほう酸 45 g/L

黒鉛 1 g/L

15 分散剤 5 ml/L

ピットレス剤（ラウリル硫酸ソーダ） 2.0 ml/L

[めっき条件]

浴温度 $60 \pm 2^\circ\text{C}$

pH 4.3 ± 0.2

20 電流密度 15 A/dm^2

[黒鉛分散めっき浴の作製法]

めっき浴中に黒鉛を分散させる方法は以下のようにした。まず、市販のベンゼ
ンスルホン酸ソーダ（黒鉛分散剤）4 mlを1 Lの脱塩水に希釈した希釈液をつ
くり、その希釈液中に微粉黒鉛1 Kgを混合した（混合液）。そして、その混合
25 液の流動性を良くするため、さらに脱塩水を1 L追加添加し、超音波分散機を使
用して、十分攪拌混合した希釈混合液を作成した。この希釈混合液を上記めっき

浴中に添加攪拌し、黒鉛分散めっき浴を作製した。微粉黒鉛としては、日本黒鉛工業株式会社製黒鉛粉末A S S P 5 0 % 累積径 $6 \mu\text{m}$ を使用した。

[電池ケースの形成]

次に、このめっき鋼板を使用してD I 成形法によって電池ケースを作製した。

- 5 直径20.5mmのカッピングの後、D I 成形機でリドロ及び2段階のしごき成形を行って、外径13.8mm、ケース壁0.20mm、高さ56mmに成形した。この後、最終的に上部をトリミングして高さ49.3mmのLR-6型電池ケースを作製した。ケース内面を電子顕微鏡で拡大観察したところ、黒鉛が点状に分散付着していることを確認した。さらに、赤外線吸収法(J I S G 1
10 211)によりめっき皮膜中の黒鉛含有率を測定した。

- めっき浴中への黒鉛添加量と、黒鉛分散めっき層中の黒鉛含有率との関係について調査した結果、めっき液中への分散剤添加量を一定にした場合、これらの間にはほぼ正比例の関係が存在することを確認した。すなわち、めっき浴中の黒鉛添加量5~100g/Lに対し、表面処理鋼板の黒鉛含有率は1~25%となっ
15 た。なお、分散剤添加量が10ml/Lまでは、該添加量と黒鉛含有量とは比例関係にある。それ以上は飽和に達する。

[電池の作製]

この電池ケースに正極活物質を充填して以下のようにして電池を作製して電池性能を測定した。

- 20 まず、二酸化マンガンを黒鉛を重量比で10:1の割合で採取し、これに8mol水酸化カリウムを混合して正極合剤を作製する。一方、黒鉛80重量部と熱硬化性エポキシ樹脂20重量部と混合物をメチルエチルケトンで希釈して、この希釈液を電池ケース内面にエアスプレーして150℃で15分加熱乾燥する。先の正極合剤を金型中で加圧プレスして所定のドーナツ形状の合剤ペレットとし、
25 電池内部に挿入、圧着した。また負極集電棒をスポット溶接した負極板を電池ケースに装着するために、電池ケース開口端の下部の所定位置をネックイン加工し

た。

次いで、ビニロン製不織布からなるセパレータを電池ケースに圧着したペレットの内周に沿って挿入し、亜鉛粒と酸化亜鉛を溶解させた水酸化カリウムからなる負極ゲルを電池ケース内に挿入した。さらに負極板に絶縁体のガスケットを装着し、これを電池ケース内に挿入した後、さらにかしめ加工してアルカリマンガン乾電池の完成品を作製した。このようにして作製したアルカリマンガン乾電池を60℃で20日間保存した後、内部抵抗、短絡電流値及び2Ωで0.9Vに達する間での連続放電時間（分）を測定した。結果を表1に示した。

表 1

めっき条件と処理鋼板の特性及びその鋼板を使用して作製した電池の特性

実施例又は比較例	電池ケーシングの内面または外面	下地めっき		めっき浴種類	黒鉛分散めっき（内面側）			電池特性			
		種類	厚さ（μm）		黒鉛含有率（重量％）	めっき厚み（μm）	内部抵抗（mΩ）	短絡電流（A）	連続放電指数		
実施例 1	内面側	無光沢Ni	2.0	黒鉛分散Niめっき	0.3	0.5	125	7.8	108		
	外面側	無光沢Ni	1.9	—	—	—	—	—	—		
実施例 2	内面側	無光沢Ni	2.1	黒鉛分散Niめっき	5	1.1	122	8.2	120		
	外面側	無光沢Ni	2.1	—	—	—	—	—	—		
実施例 3	内面側	無光沢Ni	1.1	黒鉛分散Niめっき	13	1.6	113	8.5	130		
	外面側	無光沢Ni	1.9	—	—	—	—	—	—		
実施例 4	内面側	無光沢Ni	1.0	黒鉛分散Niめっき	24	2.2	108	9.2	136		
	外面側	無光沢Ni	2.0	—	—	—	—	—	—		
実施例 5	内面側	無光沢Ni	2.5	黒鉛分散Niめっき	3	2.1	127	7.8	112		
	外面側	無光沢Ni	3.4	—	—	—	—	—	—		
実施例 6	内面側	無光沢Ni	2.5	黒鉛分散Niめっき	4	2.0	120	7.8	108		
	外面側	無光沢Ni	3.5	—	—	—	—	—	—		
実施例 7	内面側	無光沢Ni	2.9	黒鉛分散Ni-Co-Fe合金めっき	7	1.5	121	8.9	136		
	外面側	無光沢Ni	2.1	—	—	—	—	—	—		
実施例 8	内面側	無光沢Ni	2.0	黒鉛分散Ni-Mn合金めっき	10	1.6	125	8.6	126		
	外面側	無光沢Ni	2.0	—	—	—	—	—	—		
実施例 9	内面側	無光沢Ni	1.9	黒鉛分散Ni-P合金めっき	3	1.5	122	7.5	110		
	外面側	無光沢Ni	3.0	—	—	—	—	—	—		
実施例 10	内面側	無光沢Ni	1.9	黒鉛分散Ni-Bi合金めっき	5	3.1	118	8	114		
	外面側	無光沢Ni	3.0	—	—	—	—	—	—		
実施例 11	内面側	半光沢Ni	1.9	黒鉛分散Niめっき	5	2.0	117	8.1	116		
	外面側	半光沢Ni	3.0	—	—	—	—	—	—		
実施例 12	内面側	Ni-1%P	1.9	黒鉛分散Niめっき	5	3.1	115	7.8	117		
	外面側	Ni-1%P	3.0	—	—	—	—	—	—		
比較例 1	内面側	無光沢Ni	2.0	—（再Niめっき）	—	1.2	139	6.9	102		
	外面側	無光沢Ni	2.1	—	—	—	—	—	—		
比較例 2	内面側	無光沢Ni	1.0	—	—	—	141	5.9	100		
	外面側	無光沢Ni	2.1	—	—	—	—	—	—		

[実施例 2 ～ 6]

実施例 1 と同一の条件で、下地ニッケルめっき層の厚さ、黒鉛分散ニッケルめっき層の厚さ、分散剤添加量及び黒鉛含有率を変えた表面処理鋼板を何種類か作製した。

- 5 また、この処理鋼板を使用して、実施例 1 と同様にして電池ケースをプレス成形し、次いで電池を作製して電池特性を測定した結果を表 1 にまとめた。

[実施例 7]

下記の鋼板成分を有する、厚さ 0.4 mm の極低炭素アルミキルド冷延鋼板をめっき原板として用いて、脱脂、酸洗、下地ニッケルめっきを行った。

- 10 C : 0.003 wt %、Mn : 0.19 wt %、Si : 0.01 wt %、P : 0.011 wt %、S : 0.06 wt %、Al : 0.035 wt %、N : 0.0021 wt %、Nb : 0.002 wt %

- 下地ニッケルめっき後、連続焼鈍炉で鋼の再結晶焼鈍とニッケルめっき層の熱拡散処理を同時に行った。焼鈍条件は、実施例 1 と同様の雰囲気ガス条件で 780
15 °C、1 分間とした。グロー放電発光分光分析法で確認した、鉄-ニッケル拡散層の厚さは 2.8 μ m であった。焼鈍、調質圧延を行った後、下記条件で黒鉛を分散させたニッケル-コバルト-鉄合金めっきを行った。このめっき浴についても、空気攪拌を行い、また陽極条件は前記、下地ニッケルめっきの場合に同じである。また黒鉛の分散方法は実施例 1 と同様である。

- 20 [浴組成]

硫酸ニッケル	300 g / L
塩化ニッケル	45 g / L
ほう酸	45 g / L
硫酸コバルト	5 g / L
25 硫酸第二鉄	5 g / L
黒鉛	30 g / L

15

分散剤 5 m l / L

[めっき条件]

浴温度 60 ± 2 °C

p H 4. 3 ± 0. 2

5 電流密度 1. 5 A / d m²

この黒鉛分散合金めっきにより、コバルト含有率が2. 3 %、鉄含有率が1 %、黒鉛含有率が7 %の黒鉛分散ニッケル合金めっき層が得られた。また、この処理鋼板を使用して、実施例1と同様にして電池ケースをプレス成形し、次いで電池を作製して電池特性を測定した結果を表1にまとめた。

10 [実施例8]

実施例1と同様に、厚さ0. 4 mmのめっき原板を使用して、脱脂、酸洗、下地ニッケルめっきを行った。下地ニッケルめっき後、実施例1と同じ条件で拡散加熱処理を行った。調質圧延処理を行った後、下記条件で黒鉛を分散させたニッケル-マンガン合金めっきを行った。このめっき浴についても、空気攪拌を行い
15 、また陽極条件は前記、下地ニッケルめっきの場合に同じである。また黒鉛の分散方法は実施例1と同様である。

[浴組成]

スルファミン酸ニッケル 280 g / L

塩化ニッケル 5 g / L

20 ほう酸 33 g / L

硫酸マンガン 15 g / L

黒鉛 40 g / L

分散剤 10 m l / L

ピットレス剤 2. 0 m l / L

25 [めっき条件]

浴温度 60 ± 2 °C

16

pH 4.0 ± 0.2 電流密度 1.0 A/dm^2

この黒鉛分散めっきにより、マンガン含有率が0.7%、黒鉛含有率が10%の黒鉛分散ニッケル合金めっき層が得られた。また、この処理鋼板を使用して、
5 実施例1と同様にして電池ケースをプレス成形し、次いで電池を作製して電池特性を測定した結果を表1にまとめた。

〔実施例9〕

実施例1と同様に、厚さ0.4mmのめっき原板を使用して、脱脂、酸洗、下地ニッケルめっきを行った。下地ニッケルめっき後、実施例1と同じ条件で拡散
10 加熱処理を行い、調質圧延後、下記条件で黒鉛を分散させたニッケルーリン合金めっきを行った。このめっき浴についても、空気攪拌を行い、また陽極条件は前記、下地ニッケルめっきの場合に同じである。また黒鉛の分散方法は実施例1と同様である。

〔浴組成〕

15	硫酸ニッケル	280 g/L
	塩化ニッケル	45 g/L
	ほう酸	45 g/L
	亜リン酸	5 g/L
	黒鉛	15 g/L
20	分散剤	4 ml/L

〔めっき条件〕

浴温度 $65 \pm 2^\circ\text{C}$ pH 1.2 ± 0.2 電流密度 1.5 A/dm^2

25 この黒鉛分散複合めっきにより、リン含有率が2%、黒鉛含有率が3%の黒鉛分散ニッケル合金めっき層が得られた。また、この処理鋼板を使用して、実施例

1と同様にして電池ケースをプレス成形し、次いで電池を作製して電池特性を測定した結果を表1にまとめた。

[実施例10]

実施例1と同様に、厚さ0.4mmのめっき原板を使用して、脱脂、酸洗、下
5 地ニッケルめっきを行った。下地ニッケルめっき後、実施例1と同じ条件で拡散
加熱処理を行い、調質圧延後、下記条件で黒鉛を分散させたニッケル-ビスマス
合金めっきを行った。このめっき浴についても、空気攪拌を行い、また陽極条件
は前記、下地ニッケルめっきの場合に同じである。また黒鉛の分散方法は実施例
1と同様である。

10 [浴組成]

	硫酸ニッケル	240 g/L
	硫酸ビスマス	1 g/L
	EDTA-2Na	20 g/L
	分散剤	5 ml/L
15	黒鉛	20 g/L
	ピットレス剤	2.0 ml/L

[めっき条件]

	浴温度	45 ± 2 °C
	pH	1.5
20	電流密度	10 A/dm ²

この黒鉛分散めっきにより、ビスマス含有率が4%、黒鉛含有率が5%の黒鉛
分散ニッケル合金めっき層が得られた。

[実施例11]

実施例1と同様に、厚さ0.4mmのめっき原板を使用して、脱脂、酸洗を行
25 った。下地めっきは実施例1で行ったニッケルめっき浴に半光沢剤不飽和カルボ
ン酸ホルムアルデヒド 3cc/Lとポリオキシエチレン付加物 3cc/L

を添加して半光沢ニッケルめっきを行った。下地半光沢ニッケルめっき後、実施例 1 と同一の条件で、めっき層の厚さ $2\ \mu\text{m}$ 、黒鉛含有率を 5 % した黒鉛を分散させたニッケルめっきを行った。黒鉛の分散方法は実施例 1 と同様である。また、この処理鋼板を使用して、実施例 1 と同様にして電池ケースをプレス成形し、
5 次いで電池を作製して電池特性を測定した結果を表 1 にまとめた。

[実施例 1 2]

実施例 1 と同様に、厚さ 0.4 mm のめっき原板を使用して、脱脂、酸洗を行った。次に、下地めっきとして、下記の浴を使ってニッケルー 1 % リンめっきを行った。

10 [浴組成]

硫酸ニッケル	280 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
ほう酸	45 g/L
亜リン酸	5 g/L

15 [めっき条件]

浴温度	$65 \pm 2\ ^\circ\text{C}$
pH	1.2 ± 0.2
電流密度	$15\ \text{A/dm}^2$

下地ニッケルーリンめっき後、実施例 1 1 で処理時間だけ変更して、黒鉛を分散させたニッケルめっきを行った。また、この処理鋼板を使用して、実施例 1 と同様にして電池ケースをプレス成形し、次いで電池を作製して電池特性を測定した結果を表 1 にまとめた。
20

[比較例 1]

実施例 1 と同一厚さ、同一組成の鋼板を使用して、実施例 1 と同様にして脱脂
25 処理、酸洗、下地ニッケルめっき処理、熱処理及び再調質処理を行った後、下記条件で再度ニッケルめっきを行った。

〔浴組成〕

硫酸ニッケル 300 g/L

塩化ニッケル 45 g/L

ほう酸 45 g/L

5 ピットレス剤（ラウリル硫酸ソーダ） 2.0 ml/L

〔めっき条件〕

浴温度 60 ± 2 °C

pH 4.3 ± 0.2

電流密度 1.5 A/dm²

10 〔比較例 2〕

実施例 1 と同一厚さ、同一組成の鋼板を使用して、実施例 1 と同様にして脱脂処理、酸洗、下地ニッケルめっき処理、熱処理及び再調質処理を行ったが、その後のめっき処理は行わなかった。

15 実施例及び比較例における鋼板の特性及び電池特性は以下のようにして測定した。

（1）めっき皮膜中の黒鉛含有率

J I S - G - 1 2 1 1 に記載の赤外線吸収法により測定した。めっき鋼板 1 g 中の炭素量を測定し、さらにめっきなしの同じ鋼板の炭素量を測定し、その差をめっき皮膜中の黒鉛含有率（重量％）とする。なお、黒鉛粒子の 50 % 累積径は
20 、レーザー回折式粒度分布測定機を使用して測定した。

（2）拡散層の厚さ

グロー放電発光分光分析法で測定した。

（3）内部抵抗

25 作製した乾電池を 60 °C に 20 日間保存した後、交流インピーダンス法で内部抵抗値（mΩ）を測定した。

（4）短絡電流

作製した電池を60℃に20日間保存した後、該電池に電流計を接続して閉回路を設け、電池の電流値を測定しこれを短絡電流とした。

(5) 連続放電時間

5 作製した電池を60℃に20日間保存した後、該電池に2Ωの抵抗を使用して閉回路を作成し、電圧が0.9Vに到達するまでの経過時間を測定するもので、測定結果は比較例2の測定値を100としたときの指数で表示した。

産業上の利用可能性

10 本発明の電池ケースは、少なくとも電池ケース内面側の最外層に黒鉛を含んだ黒鉛分散ニッケルめっき層または黒鉛分散ニッケル合金めっき層を有するので、ニッケル層あるいはニッケル-鉄合金層と比べて、接触抵抗が小さく、短絡電流が大きく、また、連続放電時間も長くなる。このように、本発明の電池ケースは、めっき層が黒鉛を含み、電池性能が向上する。

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも電池ケース内側になる面に、黒鉛を分散した黒鉛分散ニッケルめっき層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。
- 5 2. 少なくとも電池ケース内側になる面に、黒鉛を分散した黒鉛分散ニッケル合金めっき層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。
3. 前記合金めっき層が、ニッケル－コバルト合金、ニッケル－コバルト－鉄合金、ニッケル－マンガン合金、ニッケル－リン合金、又はニッケル－ビスマス合金のいずれかである請求項2記載の表面処理鋼板。
- 10 4. 前記めっき層の下層に拡散層が形成されている請求項1～3のいずれかに記載の表面処理鋼板。
5. 前記めっき層の下層に無光沢ニッケル層、半光沢ニッケル層、光沢ニッケル層、ニッケル－コバルト合金層、ニッケル－コバルト－鉄合金層、ニッケル－マンガン合金層、ニッケル－リン合金層、又はニッケル－ビスマス合金層が形成
- 15 されている請求項1～4のいずれかに記載の表面処理鋼板。
6. 前記めっき層中の黒鉛含有率が0.1～25重量%である請求項1～5のいずれかに記載の表面処理鋼板。
7. 少なくとも電池ケース内側になる面に、ニッケル塩、界面活性剤、黒鉛粉を含んだめっき液を用いて鋼板表面にめっきすることを特徴とする電池ケース用
- 20 表面処理鋼板の製造方法。
8. 少なくとも電池ケース内側になる面に、コバルト塩、鉄塩、マンガン塩、リン化合物、又はビスマス塩からなる1種以上の塩を含み、さらにニッケル塩、界面活性剤、黒鉛粉を含んだめっき液を用いて鋼板表面にめっきすることを特徴とする電池ケース用表面処理鋼板の製造方法。
- 25 9. 請求項1～6のいずれかに記載の表面処理鋼板を用いて成形された電池ケース。

10. 請求項9の電池ケースを使用した電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C25D15/02, H01M2/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C25D15/02, H01M2/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG) [cell*(graphite+carbon)*nickel*layer]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 58-14461, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 January, 1983 (27. 01. 83), Claims (Family: none)	1-10
A	JP, 57-35689, A (Toa Gosei Co., Ltd.), 26 February, 1982 (26. 02. 82), Claims (Family: none)	1-10
A	JP, 8-287885, A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 1 November, 1996 (01. 11. 96), Claims & WO, 9632750, A & EP, 785584, A	1-10
A	JP, 10-12199, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 16 January, 1998 (16. 01. 98), Claims (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
19 October, 1999 (19. 10. 99)

Date of mailing of the international search report
26 October, 1999 (26. 10. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/03907

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl6 C25D15/02, H01M2/22			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl6 C25D15/02, H01M2/22			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年 日本国実用新案登録公報 1996-1999年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
WPI (DIALOG) [cell*(graphite+carbon)*nickel*layer]			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP, 58-14461, A (松下電器産業株式会社), 27. 1月. 1983 (27. 01. 83), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10	
A	JP, 57-35689, A (東亜合成株式会社), 26. 2月. 1982 (26. 02. 82), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10	
A	JP, 8-287885, A (日新製鋼株式会社), 1. 11月. 1996 (01. 11. 96), 特許請求の範囲, & WO, 9632750, A & EP, 785584, A	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日	
19. 10. 99		26.10.99	
国際調査機関の名称及びおて先		特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (ISA/JP)		北村 明弘	
郵便番号100-8915		〒印	
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		4E 8019	
		電話番号 03-3581-1101 内線 3423	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 10-12199, A (東芝電池株式会社), 16. 1月. 1998 (16. 01. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10